

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,  
Please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

DOCKET NO.: 219924 US

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Laurent JORET, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/FR00/03209

INTERNATIONAL FILING DATE: November 17, 2000

FOR: TRANSPARENT SUBSTRATE COMPRISING AN ANTIREFLECTION COATING

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
France	99 14423	17 November 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/FR00/03209.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

*Surinder Sachar*  
\_\_\_\_\_  
Marvin J. Spivak  
Attorney of Record  
Registration No. 24,913  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



FR00  
03209

25/5

RECD 15 JAN 2001

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

*J*

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 12 DEC. 2000

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

## DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS CONFORMÉMENT À LA RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30  
<http://www.inpi.fr>

THIS PAGE BLANK (USPTO)



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**cerfa**

N° 11354\*01

### REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899

REMISE DES PIÈCES		Réserve à l'INPI
DATE	17 NOV 1999	
LEU	75 INPI PARIS	
N° D'ENREGISTREMENT		
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	9914423	
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI	17 NOV. 1999	
Vos références pour ce dossier (facultatif) VR2 1999063 FR		

NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

RENOUS CHAN-Véronique et/ou AUPETIT Muriel

SAINT-GOBAIN RECHERCHE  
39, Quai Lucien Lefranc  
F-93300 AUBERVILLIERS  
FRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie  N° attribué par l'INPI à la télécopie

<input checked="" type="checkbox"/> NATURE DE LA DEMANDE	Cochez l'une des 4 cases suivantes		
Demande de brevet	<input checked="" type="checkbox"/>		
Demande de certificat d'utilité	<input type="checkbox"/>		
Demande divisionnaire	<input type="checkbox"/>		
<i>Demande de brevet initiale</i>	N°	Date	/ /
<i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>	N°	Date	/ /
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>	N°	Date	/ /

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

SUBSTRAT TRANSPARENT COMPORTANT UN REVETEMENT ANTIREFLET

<input checked="" type="checkbox"/> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N°
		Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N°
		Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N°
		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
<input checked="" type="checkbox"/> DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
Nom ou dénomination sociale		SAINT-GOBAIN VITRAGE
Prénoms		
Forme juridique		Société Anonyme
N° SIREN		<input type="text"/> . . . . .
Code APE-NAF		<input type="text"/> . . . . .
Adresse	Rue	18, avenue d'Alsace
	Code postal et ville	92400 COURBEVOIE
Pays		FRANCE
Nationalité		FRANCAISE
N° de téléphone (facultatif)		01 47 62 34 00
N° de télécopie (facultatif)		01 47 62 34 43
Adresse électronique (facultatif)		

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2**

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES  
DATE **17 NOV 1999**  
LIEU **75 INPI PARIS**

N° D'ENREGISTREMENT  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI **9914423**

DB 540 W /260899

<b>Versées pour ce dossier :</b> <i>( facultatif )</i>		VR2 1999063 FR
<b>■ MANDATAIRE</b>		
Nom		RENOUS CHAN Véronique et/ou AUPETIT Muriel
Prénom		
Cabinet ou Société		SAINT-GOBAIN RECHERCHE
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	AUBERVILLIERS
N° de téléphone <i>( facultatif )</i>		01 48 39 59 64
N° de télécopie <i>( facultatif )</i>		01 48 34 66 96
Adresse électronique <i>( facultatif )</i>		
<b>■ INVENTEUR (S)</b>		
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>
<b>■ RAPPORT DE RECHERCHE</b>		<b>Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)</b>
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance		<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
<b>■ RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention ( <i>joindre un avis de non-imposition</i> ) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt ( <i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i> ):
<b>Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite », indiquez le nombre de pages jointes</b>		
<b>■ SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>
Muriel AUPETIT 		

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

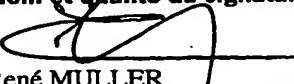
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .1./.2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier <i>( facultatif )</i>	VR2 1999063 FR
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	99/14423
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) SUBSTRAT TRANSPARENT COMPORTANT UN REVETEMENT ANTIREFLET	
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> SAINT-GOBAIN VITRAGE 18, avenue d'Alsace F-92400 COURBEVOIE FRANCE	
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).	
Nom JORET	
Prénoms Laurent	
Adresse	Rue
	92, rue de Lourmel
Code postal et ville 75015 PARIS - FRANCE	
Société d'appartenance ( <i> facultatif </i> )	
Nom DURANDEAU	
Prénoms Anne	
Adresse	Rue
	85, rue Legendre
Code postal et ville 75017 PARIS - FRANCE	
Société d'appartenance ( <i> facultatif </i> )	
Nom HUHN	
Prénoms Norbert	
Adresse	Rue
	Grenzstrasse 27
Code postal et ville 52134 HERZOGENRATH - ALLEMAGNE	
Société d'appartenance ( <i> facultatif </i> )	
<b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>	
 René MULLER Pouvoir n° 422-5/S-006	

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**BREVET D'INVENTION**

**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .2 . / .2 .

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier <i>( facultatif )</i>	VR2 1999063 FR
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	99/14423
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) SUBSTRAT TRANSPARENT COMPORTANT UN REVETEMENT ANTIREFLET	
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> SAINT-GOBAIN VITRAGE 18, avenue d'Alsace F-92400 COURBEVOIE FRANCE	
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» Si il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).	
Nom STAHLSCHMIDT	
Prénoms Olaf	
Adresse	Rue Kruppstrasse 6
	Code postal et ville 52072 AACHEN - ALLEMAGNE
Société d'appartenance <i>( facultatif )</i>	
Nom BILLERT	
Prénoms Ulrich	
Adresse	Rue Schervierstrasse 32
	Code postal et ville 52066 AACHEN - ALLEMAGNE
Société d'appartenance <i>( facultatif )</i>	
Nom	
Prénoms	
Adresse	Rue
	Code postal et ville
Société d'appartenance <i>( facultatif )</i>	
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(Nom et qualité du signataire)</b>	
 René MULLER Pouvoir n° 422-5/S-006	

5

## SUBSTRAT TRANSPARENT COMPORTANT UN REVETEMENT ANTIREFLET

10

15 L'invention concerne un substrat transparent, notamment en verre, destiné à être incorporé dans un vitrage et muni, sur au moins une de ses faces, d'un revêtement antireflet.

Un revêtement antireflet est usuellement constitué d'un empilement de couches minces interférentielles, en général une alternance de couches à base de matériau diélectrique à forts et faibles indices de réfraction. Déposé sur un substrat transparent, un tel revêtement a pour fonction d'en diminuer sa réflexion lumineuse, donc d'en augmenter sa transmission lumineuse. Un substrat ainsi revêtu voit donc son ratio lumière transmise/lumière réfléchie augmenter, ce qui améliore la visibilité des objets placés derrière lui. Lorsqu'on cherche à atteindre un effet antireflet maximal, il est alors préférable de munir les deux faces du substrat de ce type de revêtement.

Il y a beaucoup d'applications à ce type de produit : il peut servir de vitrage dans le bâtiment, par exemple en tant que présentoir de 30 magasin et verre bombé architectural, afin de mieux distinguer ce qui se trouve dans la vitrine, même quand l'éclairage intérieur est faible par rapport à l'éclairage extérieur. Il peut aussi servir de verre de comptoir.

Une application dans l'équipement des véhicules a également été envisagée, notamment pour les voitures, les trains. Conférer un effet antireflet à un parebrise est particulièrement avantageux à plusieurs titres : on peut accroître la transmission lumineuse dans l'habitacle, donc augmenter le confort visuel des passagers. Cela permet aussi de supprimer les réflexions parasites gênant le conducteur, en particulier la réflexion du tableau de bord.

Des exemples de revêtements antireflets sont décrits dans les brevets EP 0 728 712 et WO97/43224.

10 Cependant, que l'on parle de présentoir, de verre de comptoir, de présentoir ou de parebrise, il s'agit de vitrages qui, contrairement à des vitrages classiques de façade de bâtiment par exemple, se trouvent, une fois montés, en position non nécessairement verticale. Les parebrise sont usuellement inclinés à 60° environ, les vitrines, comptoirs sont 15 souvent bombés, avec des angles d'observation variables.

Or, la plupart des revêtements antireflets mis au point à ce jour ont été optimisés pour minimiser la réflexion lumineuse à incidence normale, sans prendre en compte l'aspect optique du vitrage vu de façon oblique. Il est ainsi connu qu'à incidence normale, on peut 20 obtenir des valeurs de réflexion lumineuse  $R_L$  très faibles avec des empilements à quatre couches avec une alternance couche à haut indice / couche à bas indice / couche à haut indice / couche à bas indice. Les couches à haut indice sont généralement en  $TiO_2$  qui présente effectivement un indice très élevé, d'environ 2,45 et les 25 couches à bas indice sont le plus souvent en  $SiO_2$ . Les épaisseurs optiques des couches (le produit de leur épaisseur géométrique par leur indice de réfraction) s'expriment successivement de la façon suivante :  $(e_1 + e_2) < \lambda/4 - e_3 \geq \lambda/2 - e_4 = \lambda/4$ , avec  $\lambda$  la longueur d'onde moyennée dans le domaine du visible autour de 500 nm et  $e_1$  à  $e_4$  les 30 épaisseurs des quatre couches déposées successivement sur le substrat. IL peut s'agir aussi d'un empilement à trois couches. Dans ce cas, il est préférable que les épaisseurs optiques  $e'_1$ ,  $e'_2$  et  $e'_3$  des

couches dans l'ordre de leurs dépôts sur le substrat respectent les conditions suivantes :  $\lambda/4 - \lambda/2 - \lambda/4$ .

L'aspect en réflexion, notamment l'intensité de la réflexion lumineuse, n'est cependant pas satisfaisant dès que l'on s'éloigne un peu d'une vision perpendiculaire au vitrage.

Des études ont été faites pour prendre en compte un angle de vision oblique, mais n'ont pas donné non plus pleinement satisfaction : on peut par exemple citer le brevet EP-0 515 847 qui propose un empilement deux couches du type  $TiO_2+SiO_2/SiO_2$  ou à trois couches du type  $TiO_2+SiO_2/TiO_2/SiO_2$  déposées par sol-gel, mais qui n'est pas assez performant.

L'invention a alors pour but de remédier aux inconvénients ci-dessus, en cherchant à mettre au point un revêtement antireflet qui puisse abaisser le niveau de réflexion lumineuse d'un substrat transparent du type verre dans une plage élargie d'angles d'incidence, et plus particulièrement selon une incidence oblique allant de 50 à 70° d'inclinaison par rapport à la verticale, et ceci sans compromettre la faisabilité économique et/ou industrielle de sa fabrication. Subsidiairement, l'invention a pour but la mise au point d'un tel revêtement qui soit en outre apte à subir des traitements thermiques, ceci notamment dans le cas où le substrat porteur est en verre qui, dans son application finale, doit être recuit, bombé ou trempé.

L'invention a tout d'abord pour objet un substrat transparent, notamment verrier, comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflet de couches minces en matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, notamment à effet antireflet à incidence oblique, et se définissant de la façon suivante. Il comporte successivement :

→ une première couche 1 à haut indice, d'indice de réfraction  $n_1$  compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique  $e_1$  comprise entre 5 et 50 nm,

→ une seconde couche 2 à bas indice, d'indice de réfraction  $n_2$  compris entre 1,35 et 1,65, d'épaisseur géométrique  $e_2$  comprise entre 5 et 50 nm,

5 → une troisième couche 3 à haut indice, d'indice de réfraction  $n_3$  compris entre 1,8 et 2,2, d'épaisseur géométrique  $e_3$  comprise entre 70 et 120 nm,

→ une quatrième couche 4 à bas indice, d'indice de réfraction  $n_4$  compris entre 1,35 et 1,65, d'épaisseur géométrique  $e_4$  d'au moins 80 nm.

10 Au sens de l'invention, on comprend par "couche" soit une couche unique, soit une superposition de couches où chacune d'elles respecte l'indice de réfraction indiqué et où la somme de leurs épaisseurs géométriques reste également la valeur indiquée pour la couche en question.

15 Au sens de l'invention, les couches sont en matériau diélectrique, notamment du type oxyde ou nitrure comme cela sera détaillé ultérieurement. On n'exclut cependant pas qu'au moins l'une d'entre elles soit modifiée de façon à être au moins un peu conductrice, par exemple en dopant un oxyde métallique, ceci par exemple pour conférer 20 à l'empilement antireflet également une fonction anti-statique.

L'invention s'intéresse préférentiellement aux substrats verriers, mais s'applique aussi aux substrats transparents à base de polymère, par exemple en polycarbonate.

25 L'invention porte donc sur un empilement antireflet de type à quatre couches. C'est un bon compromis, car le nombre de couches est suffisamment important pour que leur interaction interférentielle permettre d'atteindre un effet antireflet important. Cependant, ce nombre reste suffisamment raisonnable pour qu'on puisse fabriquer le produit à grande échelle, sur ligne industrielle, sur des substrats de 30 grande taille.

Les critères d'épaisseur et d'indice de réfraction retenus dans l'invention permettent d'obtenir un effet antireflet à large bande de basse réflexion lumineuse, et ceci même à des angles d'incidence élevés

comme 50 jusqu'à 70°, ce qui est exceptionnel (cela n'empêche pas, bien sûr, les empilements antireflets de l'invention d'abaisser également la réflexion lumineuse à incidence normale).

La sélection de ces critères a été délicate, car les inventeurs ont pris en compte la faisabilité industrielle du produit ainsi que l'aspect en réflexion lumineuse à deux niveaux : à la fois en voulant minimiser la valeur de réflexion lumineuse  $R_L$  à incidence oblique en elle-même, mais aussi en voulant obtenir pour cette réflexion lumineuse oblique une colorimétrie satisfaisante, c'est-à-dire une couleur en réflexion dont la teinte et l'intensité étaient acceptables sur le plan esthétique.

Les inventeurs y sont parvenus, avec notamment l'abaissement d'au moins 3 ou 4% de la valeur de  $R_L$  entre 50° et 70° (selon l'Illuminant D<sub>65</sub>, et préférentiellement l'obtention de valeurs de a\* et b\* dans le système de colorimétrie (L, a\*, b\*) négatives pour cette même réflexion lumineuse. Cela se traduit par une diminution significative des reflets et une couleur dans les bleu-verts en réflexion qui est actuellement jugée esthétique dans de nombreuses applications, notamment dans l'industrie automobile.

Les deux caractéristiques peut-être les plus marquantes de l'invention sont les suivantes :

→ d'une part, par rapport à un empilement antireflet à quatre couches standard, l'épaisseur de la dernière couche, à bas indice, a été significativement augmentée : son épaisseur préférée est supérieure à la valeur de  $\lambda/4$  utilisée habituellement,

→ d'autre part, il a été découvert que contrairement au choix fait habituellement pour les couches à haut indice, il n'était pas nécessaire et il était même désavantageux, de choisir des matériaux à indice très élevé comme le TiO<sub>2</sub>. Il s'est avéré qu'il était plus judicieux au contraire d'utiliser pour ces couches des matériaux d'indice de réfraction plus modéré, notamment d'au plus 2,2. Cela va ainsi à l'encontre de l'enseignement connu sur les empilements antireflet en général.

Les inventeurs ont ainsi exploité le fait qu'à incidence oblique, le spectre de basse réflexion s'élargissait, et que l'on pouvait ainsi se

permettre d'utiliser les matériaux dont l'indice est autour de 2, comme l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  ou le nitrate de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Par rapport au  $\text{TiO}_2$  notamment, ces matériaux présentent l'avantage d'avoir des vitesses de dépôt bien plus élevées quand on utilise la technique de dépôt dite de pulvérisation cathodique. Dans cette gamme modérée d'indices, on a également un choix plus important de matériaux pouvant être déposés par pulvérisation cathodique, ce qui offre plus de souplesse dans la fabrication industrielle et plus de possibilités pour ajouter des fonctionnalités supplémentaires à l'empilement comme cela sera détaillé ci-dessous.

Ces matériaux à indice "modéré" offrent aussi plus de souplesse sur le plan strictement optique : il a été découvert qu'ils permettaient d'ajuster plus finement le "couple" de valeurs définissant le plus justement la réflexion lumineuse (côté couche) du substrat, à savoir d'une part la valeur de réflexion lumineuse  $R_L$  et d'autre part les valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  lui correspondant à incidence oblique (comme cela ressortira des exemples détaillés par la suite, il est en effet possible de privilégier davantage l'une ou l'autre de ces deux valeurs selon l'objectif ou l'application visés).

Ils permettent également de rendre l'empilement globalement moins sensible optiquement, notamment sur le plan colorimétrique, aux variations d'épaisseur des couches dans l'empilement ainsi qu'aux variations dans les angles d'incidence avec lesquels les verres sont observés.

Sont données ci-après les gammes préférées des épaisseurs géométriques et des indices des quatre couches de l'empilement selon l'invention :

→ pour la première et/ou la troisième couche, celles à haut indice :

→  $n_1$  et/ou  $n_3$  sont avantageusement compris entre 1,85 et 2,15, notamment entre 1,90 et 2,10,

→  $e_1$  est avantageusement compris entre 5 et 50 nm, notamment entre 10 et 30 nm ou entre 15 et 25 nm,

- ↳  $e_3$  est avantageusement inférieur ou égal à 120 ou à 110 nm et est notamment d'au moins 75 nm,
- ↳ la deuxième et/ou la quatrième couche, celles à bas indice :
  - ↳  $n_2$  et/ou  $n_4$  sont avantageusement compris entre 1,35 (ou 1,40) et 1,55,
  - ↳  $e_2$  est avantageusement compris entre 5 et 50 nm, et est notamment inférieur ou égal à 35 ou à 30 nm, en étant notamment compris entre 10 et 35 nm,
  - ↳  $e_4$  est avantageusement supérieur ou égal à 90 ou 80 nm, et est notamment inférieur ou égal à 120 ou 110 nm.

Selon une variante de l'invention, on peut remplacer la première couche 1 à haut indice et la seconde couche 2 à bas indice par une couche unique 5 à indice de réfraction dit "intermédiaire"  $e_5$ , notamment compris entre 1,65 et 1,80 et ayant de préférence une épaisseur optique  $e_{opt,5}$  comprise entre 50 et 140 nm (de préférence 85 à 120 nm). Dans les empilements anti-reflets conventionnels à trois couches, optimisés pour une vision perpendiculaire, cette épaisseur est plutôt au-dessus de 120 nm. Cette couche à indice intermédiaire a un effet optique similaire à celui d'une séquence couche à haut indice / couche à bas indice quand il s'agit de la première séquence, des deux couches les plus proches du substrat porteur de l'empilement. Elle présente l'avantage de diminuer le nombre global de couches de l'empilement. Elle est de préférence à base d'un mélange entre d'une part de l'oxyde de silicium, et d'autre part au moins un oxyde métallique choisi parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane. Elle peut aussi être à base d'oxynitrule ou oxycarbure de silicium et/ou à base d'oxynitrule d'aluminium.

Les matériaux les plus appropriés pour constituer la première et/ou la troisième couche, celles à haut indice, sont à base d'oxyde(s) métallique(s) choisi(s) parmi l'oxyde de zinc  $ZnO$ , l'oxyde d'étain  $SnO_2$ , l'oxyde de zirconium  $ZrO_2$ . Ils peuvent aussi être à base de nitrule(s) choisi(s) parmi le nitrule de silicium  $Si_3N_4$  et/ou le nitrule d'aluminium  $AlN$ .

Utiliser une couche en nitrule pour l'une ou l'autre des couches à haut indice, notamment la troisième au moins, permet d'ajouter une fonctionnalité à l'empilement, à savoir une capacité à mieux supporter les traitements thermiques sans altération notable de ses propriétés optiques. Or, c'est une fonctionnalité qui est importante pour les vitrages du type parebrise, comptoir de magasin, car il s'agit de vitrage devant subir des traitements thermiques à haute température, du type bombage, trempe, recuit, opération de feuillettage, où les verres doivent être chauffés à au moins 120°C (feuillettage) jusqu'à 500 à 700°C (bombage, trempe). Il devient alors décisif de pouvoir déposer les couches minces avant le traitement thermique sans que cela pose de problème (déposer des couches sur un verre bombé est délicat et coûteux, il est beaucoup plus simple sur le plan industriel de faire les dépôts avant tout traitement thermique).

On peut ainsi avoir une seule configuration d'empilement antireflet que le verre porteur soit ou non destiné à subir un traitement thermique.

Même s'il n'est pas destiné à être chauffé, il reste intéressant d'utiliser au moins une couche en nitrule, car elle améliore la durabilité mécanique et chimique de l'empilement dans son ensemble.

Selon un mode de réalisation particulier, la première et/ou la troisième couche, celles à haut indice, peuvent en fait être constituées de plusieurs couches à haut indice superposées. Il peut tout particulièrement s'agir d'un bicouche du type  $\text{SnO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ . L'avantage en est le suivant : le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tend à se déposer un peu moins facilement, un peu plus lentement qu'un oxyde métallique classique comme  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  ou  $\text{ZrO}_2$  par pulvérisation cathodique réactive. Pour la troisième couche notamment, qui est la plus épaisse et la plus importante pour protéger l'empilement des détériorations éventuelles résultant d'un traitement thermique, il peut être intéressant de dédoubler la couche de façon à mettre juste l'épaisseur suffisante de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pour obtenir l'effet de protection vis-à-vis des traitements

thermiques voulus, et à "compléter" optiquement la couche par du SnO<sub>2</sub> ou du ZnO.

Les matériaux les plus appropriés pour constituer la seconde et/ou la quatrième couche, celles à bas indice, sont à base d'oxyde de silicium, d'oxynitrule et/ou d'oxycarbure de silicium ou encore à base d'un oxyde mixte de silicium et d'aluminium. Un tel oxyde mixte tend à avoir une meilleure durabilité, notamment chimique, que du SiO<sub>2</sub> pur (Un exemple en est donné dans le brevet EP- 791 562). On peut ajuster la proportion respective des deux oxydes pour obtenir l'amélioration de 10 durabilité escomptée sans trop augmenter l'indice de réfraction de la couche.

Le verre choisi pour le substrat revêtu de l'empilement selon l'invention ou pour les autres substrats qui lui sont associés pour former un vitrage, peut être particulier, par exemple extra-clair du type 15 "Diamant", ou clair du type "Planilux" ou teinté du type "Parsol", trois produits commercialisés par Saint-Gobain Vitrage, ou encore être de type "TSA" ou "TSA ++" comme décrit dans le brevet EP 616 883. Il peut aussi s'agir de verres éventuellement teintés comme décrit dans les brevets WO 94/14716; WO 96/00194, EP 0 644 164 ou WO 96/28394.  
20 Il peut être filtrant vis-à-vis de rayonnements du type ultraviolet.

Le ou les substrats peuvent avoir subi des traitements thermiques, que l'empilement antireflet selon l'invention est à même de supporter, comme un recuit, une trempe, un bombage ou même un pliage, c'est-à-dire un bombage avec un très petit rayon de courbure 25 (application pour les vitrines, comptoirs de magasins en particulier), tout particulièrement quand au moins la troisième couche de l'empilement à haut indice contient du nitrule de silicium ou d'aluminium. Cela signifie que de tels traitements thermiques n'affectent pas ou quasiment pas la durabilité mécanique et chimique 30 de l'empilement, et n'entraînent pas (ou très peu) de modifications de ses propriétés optiques.

L'invention a également pour objet les vitrages incorporant les substrats munis de l'empilement de couches défini plus haut. Le vitrage

en question peut être "monolithique" c'est-à-dire composé du seul substrat revêtu de l'empilement de couches sur une de ses faces. Sa face opposée peut être dépourvue de tout revêtement antireflet, en étant nue ou recouverte d'un revêtement ayant une autre fonctionnalité. Il peut s'agir d'un revêtement à fonction anti-solaire (utilisant par exemple une ou plusieurs couches d'argent entourées de couches en diélectrique, ou des couches en nitrides comme TiN ou ZrN ou en oxydes métalliques ou en acier ou en alliage Ni-Cr), à fonction bas-émissive (par exemple en oxyde de métal dopé comme SnO<sub>2</sub>:F ou oxyde d'indium dopé à l'étain ITO ou une ou plusieurs couches d'argent), à fonction anti-statique (oxyde métallique dopé ou sous-stoechiométrique en oxygène), couche chauffante (oxyde métallique dopé, Cu, Ag par exemple) ou réseau de fils chauffants (fils de cuivre ou bandes sérigraphiées à partir de pâte à l'argent conductrice), anti-buée (à l'aide d'une couche hydrophile), anti-pluie (à l'aide d'une couche hydrophobe, par exemple à base de polymère fluoré), anti-salissures (revêtement photocatalytique comprenant du TiO<sub>2</sub> au moins partiellement cristallisé sous forme anatase).

Ladite face opposée peut aussi être munie d'un empilement antireflet, pour maximiser l'effet antireflet recherché. Dans ce cas, soit il s'agit également d'un empilement antireflet répondant aux critères de la présente invention, soit il s'agit d'un autre type B de revêtement antireflet.

Un vitrage particulièrement intéressant incorporant un substrat revêtu selon l'invention a une structure feuillettée, qui associe deux substrats verriers à l'aide d'une ou plusieurs feuilles en matériau thermoplastique comme le polyvinylbutyral PVB.. Dans ce cas, l'un des deux substrats est muni, en face externe (opposée à l'assemblage du verre avec la feuille thermoplastique), de l'empilement (A) antireflet selon l'invention. L'autre verre, en face externe également, pouvant comme précédemment, être nu, revêtu de couches ayant une autre fonctionnalité, revêtu du même d'empilement (A) antireflet ou d'un autre type (B) d'empilement antireflet, ou encore d'un revêtement ayant une

autre fonctionnalité comme dans le cas précédent (cet autre revêtement peut aussi être disposé non pas sur une face opposée à l'assemblage, mais sur une des faces de l'un des substrats rigides qui se trouve tournée du côté de la feuille thermoplastique d'assemblage). On peut ainsi munir le vitrage feuilletté d'un réseau de fils chauffants, d'une couche chauffante ou d'un revêtement anti-solaire à l'"intérieur" du feuilletté, alors qu'on disposera en "extérieur" une couche anti-salissures, hydrophile ou hydrophobe.

On peut avoir une configuration du type :

revêtement (A) antireflet/verre/PVB/verre/revêtement antireflet (A) ou (B)

Cette configuration, notamment avec les deux substrats bombés et/ou trempés, permet l'obtention d'un vitrage automobile, et notamment d'un parebrise très avantageux : en effet, les normes imposent dans les automobiles des parebrise à haute transmission lumineuse, d'au moins 75% en incidence normale selon les standards européens. Grâce à l'incorporation de revêtements antireflets dans une structure feuillettée de parebrise usuelle, la transmission lumineuse du vitrage s'en trouve augmentée, par exemple d'au moins 6%, ce qui est avantageux car cela permet d'apporter plus de lumière dans l'habitacle du véhicule assurant plus de confort et de sécurité. Dans une autre utilisation, la baisse de réflexion lumineuse peut servir à abaisser la transmission énergétique tout en étant encore aux normes en terme de transmission lumineuse. On peut ainsi augmenter l'effet anti-solaire du parebrise, par exemple par absorption des substrats en verre en utilisant des substrats verriers davantage teintés. Concrètement, on peut ainsi faire passer la valeur de réflexion lumineuse d'un parebrise feuilletté standard de 13.6% à moins de 6.5 %, tout en abaissant sa transmission énergétique d'au moins 7% par exemple en la faisant passer de 48.5 à 41.5 %, avec une transmission lumineuse constante de 75%.

Choisir un autre revêtement antireflet de type (B) pour l'autre face du vitrage (qu'il soit monolithique ou feuilletté) peut répondre à différents objectifs. Il peut être souhaitable que le second revêtement

soit encore plus simple à fabriquer et qu'il possède donc un nombre inférieur de couches. Il peut aussi être intéressant de différencier le niveau de durabilité requis pour les deux revêtements selon leur degré d'exposition à des agressions mécaniques ou chimiques. Ainsi, pour un vitrage équipant un véhicule, il peut être judicieux d'équiper la face extérieure du vitrage d'un revêtement plus durable, même s'il est optiquement moins performant, que la face intérieure dirigée vers l'habitacle (il suffit de penser par exemple à l'agression mécanique répétée des balais d'essuie-glace pour les parebrise).

10 L'invention comprend aussi les vitrages munis de l'empilement anti-reflets de l'invention et qui sont des vitrages multiples, c'est-à-dire utilisant au moins deux substrats séparés par une lame de gaz intermédiaire (double ou triple vitrage). Là encore, les autres faces du vitrages peuvent être également traitées anti-reflets ou présenter une 15 autre fonctionnalité.

A noter que cette autre fonctionnalité peut aussi consister à disposer sur une même face l'empilement anti-reflets et l' empilement ayant une autre fonctionnalité (par exemple en surmontant l'anti-reflets d'une très fine couche de revêtement anti-salissures.)

20 Une plus grande durabilité peut être obtenue en diminuant le nombre de couches, voire en gardant qu'une seule, pour minimiser les contraintes internes dans l'empilement et les risques de délamination, et/ou en adaptant le procédé de dépôt des couches. Il est connu que des dépôts à chaud, utilisant les techniques de pyrolyse par 25 exemple, permettent d'obtenir des couches plus adhérentes, plus solides que des dépôts à froid, par exemple par pulvérisation cathodique.

Ce revêtement antireflet de type B peut être choisi parmi l'un des revêtements suivants :

30 → une seule couche à bas indice, d'indice de réfraction inférieur à 1,60 ou 1,50, notamment de l'ordre de 1,35 à 1,48. Il s'agit de préférence d'une couche de SiO<sub>2</sub> d'épaisseur comprise entre 80 et 120 nm, que l'on peut déposer par sol-gel, CVD, décharge couronne ou pulvérisation,

→ une seule couche encore, mais dont l'indice de réfraction varie dans son épaisseur pour en améliorer les performances. Il peut notamment s'agir d'une couche à base d'oxynitrule de silicium  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , avec x et y variant dans son épaisseur, ou à base d'oxyde mixte de silicium et de titane  $\text{Si}_z\text{Ti}_{1-z}\text{O}_2$ , avec z variant dans l'épaisseur de la couche. Ce type de revêtement peut être déposé par CVD plasma et est détaillé dans le brevet FR98/16118 du 21 décembre 1998,

→ un empilement à deux couches comprenant successivement une couche à haut indice d'au moins 1,8 (notamment en oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ , de zinc  $\text{ZnO}$ , de zirconium  $\text{ZrO}_2$ , de titane  $\text{TiO}_2$ , en nitrule de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et/ou d'aluminium  $\text{AlN}$ ), puis une couche à bas indice inférieur à 1,65, notamment en oxyde, oxynitrule ou oxycarbure de silicium,

→ un empilement à trois couches, comportant successivement une couche d'indice moyen entre 1,65 et 1,80, du type oxycarbure ou oxynitrule de silicium et/ou d'aluminium, une couche d'indice égal ou supérieur à 1,9 comme  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ , et à nouveau une couche à bas indice inférieur à 1,65 en  $\text{SiO}_2$  ou oxyde mixte de silicium et d'aluminium (éventuellement fluoré selon le brevet EP- 791 562 précité) comme peuvent l'être toutes les autres couches en oxyde mixte Si, Al mentionnées plus haut).

L'invention a également pour objet le procédé de fabrication des substrats verriers à revêtement antireflet (A) selon l'invention. Un procédé consiste à déposer l'ensemble des couches, successivement les unes après les autres, par une technique sous vide, notamment par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique ou par décharge couronne. Ainsi, on peut déposer les couches d'oxyde par pulvérisation réactive du métal en question en présence d'oxygène et les couches en nitrule en présence d'azote. Pour faire du  $\text{SiO}_2$  ou du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , on peut partir d'une cible en silicium que l'on dope légèrement avec un métal comme l'aluminium pour la rendre suffisamment conductrice.

Pour l'éventuel revêtement antireflet B d'un autre type, plusieurs techniques de dépôt sont possibles, celles impliquant un traitement

thermique ou celles se faisant à froid, notamment la technique sol-gel, les techniques de pyrolyse en phase pulvérulente, solide ou gazeuse, cette dernière étant également désignée sous le terme de CVD (Chemical Vapor Deposition). La CVD peut être assistée par plasma. On peut aussi 5 utiliser les techniques sous vide du type pulvérisation cathodique.

Le revêtement antireflet A peut aussi être déposé à chaud. De préférence, le revêtement A est déposé par pulvérisation cathodique et le revêtement B par pyrolyse du type CVD. Il est également possible, comme le préconise le brevet WO97/43224 précité, qu'une partie des 10 couches de l'un ou l'autre des empilements soit déposée par une technique de dépôt à chaud du type CVD, le reste de l'empilement étant déposé à froid par pulvérisation cathodique.

L'invention a également pour objet les applications de ces vitrages, dont la plupart ont déjà été évoqués : vitrine, présentoir, 15 comptoir de magasin, vitrages pour le bâtiment, vitrage pour tout véhicule terrestre, aérien ou marin, notamment parebrise de véhicule, lunette arrière, toit auto, vitre latérale, écran anti-éblouissement, pour tout dispositif d'affichage comme les écrans d'ordinateur, la télévision, tout mobilier verrier, tout verre décoratif. Ces vitrages peuvent être 20 bombés/tremplés après dépôt des couches.

Les détails et caractéristiques avantageuses de l'invention vont maintenant ressortir des exemples suivants non limitatifs, à l'aide des figures :

□ **figure 1** :un substrat muni d'un empilement antireflet A à 25 quatre couches selon l'invention,

□ **figure 2** :un vitrage monolithique muni de deux empilements antireflets (A, A) ou (A, B),

□ **figure 3** :un vitrage feuilleté muni de deux empilements antireflets (A, A) ou (A, B).

30 La figure 1, très schématique, représente en coupe un verre 6 surmonté d'un empilement antireflet (A) à quatre couches.

La figure 2, très schématique également, représente en coupe un vitrage monolithique, avec un verre (6) muni sur chacune de ses faces d'un empilement antireflet.

5 La figure 3 représente en coupe un vitrage feuilleté, dont chacune des faces extérieures est traitée antireflet.

— Les exemples 1 à 10 suivants sont des résultats de modélisation, les exemples 11 à 14 ont été effectivement réalisés. Tous les exemples 10 1 à 13 concernent des empilements anti-reflets à quatre couches, l'exemple 14 concernant un revêtement anti-reflets à trois couches. Les couches ont toutes été déposées de façon conventionnelle par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique et réactive, en atmosphère oxydante à partir de cible de Si ou de métal pour faire des couches en  $\text{SiO}_2$  ou en oxyde métallique, à partir de cible de Si ou de métal en atmosphère nitrurante pour faire des nitures, et dans une 15 atmosphère mixte oxydante/nitrurante pour faire les oxynitrides. Les cibles en Si peuvent contenir un autre métal en faible quantité, notamment Zr, Al, notamment afin de les rendre plus conductrices.

### EXEMPLES 1 à 10

Pour les exemples 2-4 et 7 à 10bis, l'empilement antireflet utilisé 20 est le suivant :

(6) : Verre  
— (1) :  $\text{SnO}_2$  indice  $n_1 = 2$   
(2) :  $\text{SiO}_2$  indice  $n_2 = 1,46$   
(3) :  $\text{SnO}_2$  (ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) indice  $n_3 = 2$   
25 (4) :  $\text{SiO}_2$  indice  $n_4 = 1,46$

Pour les exemples comparatifs 5-6, l'empilement antireflet utilisé est le suivant :

(6) : Verre  
30 (1) :  $\text{SnO}_2$  indice 2  
(2) :  $\text{SiO}_2$  indice 1,46  
(3) :  $\text{TiO}_2$  indice 2,40  
(4) :  $\text{SiO}_2$  indice 1,46

les exemples 1 à 7 concernent un vitrage monolithique, les exemples 8 à 10 bis un vitrage feuilletté.

Exemple 1 (comparatif)

Il s'agit du verre 6 de la figure 1, mais sans aucun revêtement. Le  
5 verre est un verre clair silico-sodo-calcique de 2 mm d'épaisseur,  
commercialisé sous le nom de Planilux par Saint-Gobain Vitrage.

Exemple 2

Il s'agit du verre 6 de la figure 1 muni sur une seule face de  
10 l'empilement antireflet.

Le tableau ci-dessous résumé l'indice  $n_i$  et l'épaisseur  
géométrique  $e_i$  en nanomètres de chacune des couches :

EXAMPLE 2	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
$n_i$	2,0	1,46	2,0	1,46
$e_i$	15 nm	35 nm	90 nm	105 nm

Cet exemple a pour but de minimiser au maximum la valeur de  $R_L$   
du verre 6 (du côté revêtu) à incidence 60°.

15 Exemple 3

C'est la même configuration de vitrage que l'exemple 2, mais en  
ayant pour but à la fois d'abaisser la valeur de  $R_L$  du côté où se  
trouvent les couches et d'obtenir une couleur dans les bleu-verts ( $a^*$  et  
 $b^*$  négatifs) en réflexion, toujours à incidence 60°. Les épaisseurs ont  
20 été ajustées différemment :

EXAMPLE 3	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
$n_i$	2,0	1,46	2,0	1,46
$e_i$	19 nm	17 nm	100 nm	95 nm

Exemple 4

Nous sommes toujours dans la configuration des exemples 2 et 3.  
Ici, on privilégie l'obtention d'un compromis le meilleur possible entre  
25 l'abaissement maximal de la  $R_L$  à incidence oblique (60°) et  
l'abaissement de la  $R_L$  à incidence normale (0°) :

<b>EXEMPLE 4</b>	<b>COUCHE (1)</b>	<b>COUCHE (2)</b>	<b>COUCHE (3)</b>	<b>COUCHE (4)</b>
n <sub>i</sub>	2,0	1,46	2,0	1,46
e <sub>i</sub>	20 nm	35 nm	80 nm	105 nm

#### Exemple 5 comparatif

Cet exemple utilise une couche 3 ( $TiO_2$ ) d'indice significativement plus élevé que celui préconisé dans l'invention. L'épaisseur optique de 5 cette couche 3 est choisie identique à celle de la couche 3 de l'exemple 2.

<b>EXEMPLE 5</b>	<b>COUCHE (1)</b>	<b>COUCHE (2)</b>	<b>COUCHE (3)</b>	<b>COUCHE (4)</b>
n <sub>i</sub>	2,0	1,46	2,40	1,46
e <sub>i</sub>	15 nm	35 nm	75 nm	105 nm

#### Exemple 6 comparatif

Cet exemple reprend la même séquence de couches que l'exemple 10 5 comparatif, en ayant pour objectif de minimiser la valeur de  $R_L$  côté couches à incidence oblique ( $60^\circ$ ).

<b>EXEMPLE 6</b>	<b>COUCHE (1)</b>	<b>COUCHE (2)</b>	<b>COUCHE (3)</b>	<b>COUCHE (4)</b>
n <sub>i</sub>	2,0	1,46	2,40	1,46
e <sub>i</sub>	25 nm	35 nm	110 nm	105 nm

#### Exemple 7

Cet exemple a la configuration de la figure 2, à savoir un verre (6) 15 revêtu sur ses deux faces du même empilement antireflet A. Le verre (6) est toujours du verre clair Planilux de 2 mm d'épaisseur.

L'objectif est ici d'obtenir un bon compromis entre un abaissement de la  $R_L$  et l'obtention d'une couleur esthétique en réflexion, ceci à  $60^\circ$ .

<b>EXEMPLE 7</b>	<b>COUCHE (1)</b>	<b>COUCHE (2)</b>	<b>COUCHE (3)</b>	<b>COUCHE (4)</b>
n <sub>i</sub>	2,0	1,46	2,0	1,46
e <sub>i</sub>	19 nm	17 nm	100 nm	95 nm

### Exemple 8 comparatif

C'est un vitrage feuilleté comme représenté à la figure 3, mais sans aucun revêtement antireflet.

Sa structure est la suivante :

5      ↳ verre 6 : verre teinté dans la masse dans les verts, référencé sous le terme TSA3+ par Saint-Gobain Vitrage, de caractéristiques décrites dans le brevet EP 0 644 164 (composition très similaire à celle décrite dans le dernier exemple dudit brevet, mais avec un taux de fer total exprimé sous forme de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui n'est que de 0.92% en poids) , et de  
10     2,1 mm d'épaisseur,  
      ↳ feuille 7 : feuille en PVB de 0,7 mm,  
      ↳ verre 6' : verre clair Planilux de 1,6 mm d'épaisseur .

### Exemple 9

C'est le vitrage feuilleté selon la figure 3, avec la structure décrite  
15 dans l'exemple 8 comparatif, et, en face 4 (conventionnellement, les faces des verres constituant les vitrages sont numérotées par ordre croissant de l'extérieur vers l'intérieur de l'habitacle, bâtiment dans lequel le vitrage va être monté), un seul empilement antireflet selon l'invention, dont les caractéristiques sont données ci-dessous : l'objectif visé est ici le meilleur compromis entre l'abaissement de R<sub>L</sub> et l'obtention d'une couleur satisfaisante en réflexion "côté couches" à incidence oblique (60°) :

EXAMPLE 9	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
n <sub>1</sub>	2,0	1,46	2,0	1,46
e <sub>1</sub>	19 nm	17 nm	100 nm	95 nm

### Exemple 9 bis

25      C'est le même vitrage qu'à l'exemple 9, à l'exception près qu'ici le verre 6 est plus épais et fait 3,3 mm d'épaisseur, pour obtenir un effet de filtre vis-à-vis du rayonnement solaire plus important.

### Exemple 10

Il s'agit de la structure feuilletée selon la figure 3 et l'exemple 8,  
30      avec en face 4 l'empilement A selon l'exemple 9 et en face 1 un

revêtement antireflet 3 différent de A et qui consiste en une couche en  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  dont l'indice de réfraction décroît dans son épaisseur conformément à l'enseignement du brevet FR98/16118 précité, que l'on peut déposer par CVD plasma. Son épaisseur est de 260 nm environ.

5    Exemple 10 bis

C'est le même vitrage qu'à l'exemple 9, à l'exception près qu'ici le verre 6 est plus épais et fait 4.00 mm, pour obtenir un effet de filtre vis-à-vis du rayonnement solaire plus important.

**EXEMPLES 11 à 13**

10    Ces exemples ont été effectivement réalisés, tous sur des verres 6 clair de type Planilux de 2 mm d'épaisseur pour les exemples 11 et 12 et 4 mm pour l'exemple 13.

Exemple 11

15    Le verre, conformément à la figure 1, a été revêtu sur une de ses faces seulement de l'empilement antireflet selon l'invention suivant :

Verre <sup>(6)</sup> /  $\text{SnO}_2$  <sup>(1)</sup> /  $\text{SiO}_2$  <sup>(2)</sup> /  $\text{SnO}_2$  <sup>(3)</sup> /  $\text{SiO}_2$  <sup>(4)</sup>

<b>EXAMPLE 11</b>	<b>COUCHE (1)</b>	<b>COUCHE (2)</b>	<b>COUCHE (3)</b>	<b>COUCHE (4)</b>
<b>n<sub>i</sub></b>	<b>≈ 2.05</b>	<b>≈ 1,46</b>	<b>≈ 2.05</b>	<b>≈ 1,46</b>
<b>e<sub>i</sub></b>	<b>19 nm</b>	<b>17 nm</b>	<b>100 nm</b>	<b>95 nm</b>

Les couches en  $\text{SiO}_2$  contiennent en fait environ 10% en poids d'oxyde d'aluminium, afin de leur conférer une meilleure durabilité, notamment chimique.

20    Le but de cet exemple est l'abaissement de la  $R_L$  à 60° et l'obtention de valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  en réflexion négatives, et, en valeurs absolues, peu élevées en réflexion oblique (toujours côté couches).

Exemple 12

25    Par rapport à l'exemple 11, on a substitué les deux couches de  $\text{SnO}_2$  par deux couches de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

On a donc la séquence :

Verre <sup>(6)</sup> /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  <sup>(1)</sup> /  $\text{SiO}_2$  <sup>(2)</sup> /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  <sup>(3)</sup> /  $\text{SiO}_2$  <sup>(4)</sup>

EXEMPLE 12	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
$n_i$	≈ 2.08	≈ 1,46	≈ 2.08	≈ 1,46
$e_i$	19 nm	17 nm	100 nm	95 nm

Les couches en SiO<sub>2</sub> contiennent également environ 10% en poids d'oxyde d'aluminium.

La substitution du SnO<sub>2</sub> par du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> permet de rendre l'empilement bombable/trempeable. Cela signifie, au sens de l'invention, que quand le substrat revêtu subit un traitement thermique de ce type, ses propriétés optiques restent quasiment inchangées. De manière quantitative, on peut estimer qu'il n'y a pas de changement optique significatif en réflexion quand la valeur de  $\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$  mesurant les variations de L\*, a\* et b\* avant et après traitement thermique reste inférieure à 2,5 ou, mieux, inférieure à 2.

### Exemple 13

Le vitrage selon cet exemple est traité sur ses deux faces. Il est muni à la fois en faces 1 et 2 du même empilement, celui utilisé à l'exemple 11 (alternativement, l'une et/ou l'autre des couches en SnO<sub>2</sub> peut être remplacé par du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).

Le tableau ci-dessous regroupe pour tous les exemples du présent brevet les valeurs photométriques suivantes :

→ R<sub>L</sub> (60°) : la réflexion lumineuse "côté couches" à 60° par rapport à la normale au vitrage, selon l'illuminant D<sub>65</sub>, en %,

20 → a\*(60°), b\*(60°) : les valeurs colorimétriques de la R<sub>L</sub> (60°), sans unité,

→ R<sub>L</sub> (0°) : la réflexion lumineuse "côté couches" à incidence normale, en %,

25 → a\*(0°), b\*(0°) : les valeurs colorimétriques de la R<sub>L</sub> à incidence normale, sans unité,

→ T<sub>L</sub> (0°) : la transmission lumineuse selon l'illuminant D<sub>65</sub>, en %.

EXEMPLE	R <sub>L</sub> (60°)	a* (60°)	b* (60°)	R <sub>L</sub> (0°)	a* (0°)	b* (0°)	T <sub>L</sub> (0°)
1	15,4	-0,3	-0,3	8,0	-0,2	-0,5	90,8
2	11,8	2,2	-4,5	5,8	3,5	-19,3	92,9
3	12,1	-1,0	-1,9	5,3	-2,2	-2,6	93,5
4	11,9	1,8	-1,9	5,0	9,8	-23,5	93,8
5	13,8	5,4	-4,3	9,1	1,2	-17,3	89,7
6	11,8	2,1	-4,8	6,2	-5,6	-6,6	92,5
7	7,9	-2,9	-6,3	2,5	-7,0	-7,0	96,3
8	13,7	-2,9	0,4	7,2	-2,8	0,0	78,7
9	10,0	-5,6	-1,2	4,5	-6,1	-1,9	80,7
9bis	9,1	-6,8	-1,6	4,0	-7,3	-2,0	75,0
10	7,3	-3,3	-2,9	1,8	-5,6	-6,0	83,4
10bis	6,5	-4,8	-3,2	1,7	-6,2	-5,7	75,0
11	11,8	-0,7	-0,8	5,3	-3,4	-0,4	92,3
12	11,6	-0,6	-0,9	5,2	-3,7	-7,1	94,0
13	7,7	-0,6	-2,1	2,3	-3,7	-7,1	95,3

Les exemples 11 et 12 ont subi un test de durabilité mécanique, le test TABER consistant à soumettre le substrat sur sa face revêtue de couches minces à un frottement circulaire par des meules abrasives chargées sous 500 grammes. Après 650 tours, la différence de flou observée  $\Delta H$  est de 1,6 pour l'exemple 12 et n'est que de 0,5 pour l'exemple 13.

Cela confirme que les empilements selon l'invention, même déposés par pulvérisation cathodique, ont une durabilité satisfaisante, encore accrue si on privilégie le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> plutôt que le SnO<sub>2</sub> pour constituer tout ou partie des couches à haut indice.

Du tableau récapitulatif des données photométriques de l'ensemble des exemples, on peut faire les remarques suivantes : → une fois les indices de réfraction sélectionnés, on peut ajuster les épaisseurs géométriques des couches selon que l'on mette plutôt l'accent sur la R<sub>L</sub> ou la colorimétrie : de la comparaison des exemples 2 et 3, on voit que l'on peut descendre sous la barre des 12% en R<sub>L</sub> à 60°,

mais avec un  $a^*$  positif (exemple 2), pour un substrat de verre clair revêtu sur une seule face notamment, ou alors avoir une valeur de  $R_L$  légèrement supérieure mais en contrepartie s'assurer que  $a^*$  et  $b^*$  à  $60^\circ$  sont bien négatifs,

5     $\hookrightarrow$  l'exemple 4 permet à la fois de descendre sous la barre des 12% en  $R_L$  à  $60^\circ$ , et d'atteindre 5% de  $R_L$  à  $0^\circ$ . Cela peut être intéressant quand il s'agit de verres du type comptoirs, susceptibles d'être observés sous des angles d'incidence très variés.

On peut parvenir selon l'invention en dessous des 8% de  $R_L$  à  
10 incidence oblique, si on munit le verre d'empilements antireflet sur ses deux faces (exemple 7).

$\hookrightarrow$  Les exemples comparatifs 5 et 6 montrent l'avantage d'utiliser du  $SnO_2$  ou du  $Si_3N_4$  plutôt que du  $TiO_2$  en couche à haut indice : l'exemple 5 tente de reproduire, en épaisseur optique, l'exemple 2 (180  
15 nm d'épaisseur optique dans les deux cas pour la couche 3), mais le résultat est moins bon : la  $R_L$  à  $60^\circ$  est de 13,8%. L'exemple 6 montre qu'on peut parvenir à des valeurs de  $R_L$  meilleures à  $60^\circ$ , mais au prix d'un fort épaississement de la couche 3 (264 nm d'épaisseur optique), ce qui n'est pas satisfaisant en termes de rendement de production

20     $\hookrightarrow$  Les exemples en vitrage feuilletté confirment l'intérêt qu'il y a à munir des parebrise de voiture de revêtements antireflets selon l'invention.

$\hookrightarrow$  on gagne plus de 6% de  $R_L$  à  $60^\circ$  pour un pare-brise traité deux faces avec l'empilement de l'invention déposé en face 4 (exemple 10) par rapport à un parebrise standard (exemple 8). Cela permet donc soit  
25 d'augmenter le niveau de transmission lumineuse, soit d'utiliser des verres plus foncés ou plus épais, donc de mieux protéger les passagers du véhicule de la chaleur tout en passant la barre des 75% en  $T_L$  ; c'est ce que montrent les exemples 10 et 10 bis d'une part, 9 et 9 bis d'autre part.

30     $\hookrightarrow$  les exemples 11 à 13 confirment les résultats modélisés : par rapport au verre nu de l'exemple 1, on abaisse ainsi la  $R_L$  à  $60^\circ$  d'au moins 3%, quasiment 4%, en parvenant à maintenir les valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  correspondantes négatives et d'au plus 2,1 en valeur absolue (et même

d'au plus 1 en valeur absolue pour  $a^*$ ). L'effet est encore plus marqué si le verre est traité sur ses deux faces, avec une chute de plus de 7% de la  $R_L$  à  $60^\circ$ . En outre, dans tous les cas, il y a aussi un abaissement notable de la  $R_L$  à incidence normale (d'environ 3% par face traitée), avec également des  $a^*$  et  $b^*$  négatifs : une personne observant le vitrage dans une large plage d'angles d'incidence aura donc la vision d'un vitrage peu réfléchissant et qui ne "bascule pas" d'une teinte à l'autre en réflexion selon la façon dont on le regarde, ce qui est très avantageux.

#### EXEMPLE 14

10 Cet exemple concerne un empilement selon l'invention à trois couches seulement, les deux premières couches 1, 2 étant remplacées par une couche unique 5, comme représenté en figure 1.

Le substrat est un verre clair Planilux de 2 mm d'épaisseur, traité sur une seule de ses faces. L'empilement est le suivant :

15 Verre / 60 nm  $\text{SiO}_x\text{Ny}$  ( $n = 1,70$ ) / 100 nm  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / 95 nm  $\text{SiO}_2$

Les données photométriques du verre revêtu sont les suivantes :

$$R_L(60^\circ) = 12.1\% \quad a^* = -0.3 \quad b^* = -1.2$$

$$R_L(0^\circ) = 5.3\% \quad a^* = -2.9 \quad b^* = -5.0$$

$$T_L(0^\circ) = 93.5\%$$

20 On peut ainsi atteindre avec trois couches des performances similaires à celles d'un empilement antireflet selon l'invention à quatre couches : la colorimétrie en réflexion à  $60$  et  $0^\circ$  est satisfaisante. L'empilement à trois couches présente en outre une durabilité, notamment mécanique, au moins équivalente, voire supérieure, à l'empilement à quatre couches de l'invention utilisant au moins une couche en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

### REVENDICATIONS

1. Substrat transparent (6), notamment verrier, comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflet, notamment à incidence oblique fait d'un empilement (A) de couches minces en 5 matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, **caractérisé en ce que** l'empilement comporte successivement :
  - ↳ une première couche (1), à haut indice, d'indice de réfraction  $n_1$  compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique  $e_1$  comprise entre 5 et 50 nm,
  - 10 ↳ une seconde couche (2), à bas indice, d'indice de réfraction  $n_2$  compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique  $e_2$  comprise entre 5 et 50 nm,
  - ↳ une troisième couche (3), à haut indice, d'indice de réfraction  $n_3$  compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique  $e_3$  comprise entre 15 70 et 120 nm,
  - ↳ une quatrième couche (4), à bas indice, d'indice de réfraction  $n_4$  compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique  $e_4$  d'au moins 80 nm.
2. Substrat (6) selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**  $n_1$  et/ou  $n_3$  sont compris entre 1,85 et 2,15, notamment entre 1,90 et 2,10.
3. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**  $n_2$  et/ou  $n_4$  sont compris entre 1,35 et 1,55.
4. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**  $e_1$  est compris entre 5 et 50 nm, notamment entre 10 et 30 nm, ou entre 15 et 25 nm.
5. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**  $e_2$  est compris entre 5 et 50 nm, notamment entre 10 et 35 nm, de préférence inférieur ou égal à 30 nm.
6. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**  $e_3$  est inférieur ou égal à 120 nm, et notamment d'au moins 75 nm.

7. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**  $e_4$  est supérieur ou égal à 80 nm, et notamment inférieur ou égal à 120 nm.

8. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, 5 **caractérisé en ce que** la première couche (1) à haut indice et la seconde couche (2) à bas indice sont remplacées par une couche unique (5) d'indice intermédiaire  $e_5$  compris entre 1,65 et 1,80, et ayant de préférence une épaisseur optique  $e_{opt5}$  comprise entre 50 et 140 nm, de préférence entre 85 et 120 nm.

10. Substrat (6) selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la couche (5) d'indice intermédiaire est à base d'un mélange entre d'une part de l'oxyde de silicium et d'autre part au moins un oxyde métallique choisi parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane, ou est à base d'un oxynitrure ou oxycarbure de silicium et/ou d'oxynitrure 15 d'aluminium.

10. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la première couche à haut indice (1) et/ou la troisième couche à haut indice (3) sont à base d'oxyde(s) métallique(s) choisi(s) parmi l'oxyde de zinc, l'oxyde d'étain, l'oxyde de zirconium ou à 20 base de nitrure(s) choisi(s) parmi le nitrure de silicium et/ou le nitrure d'aluminium.

11. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, 25 **caractérisé en ce que** la première couche à haut indice (1) et/ou la troisième couche (3) à haut indice sont constituées d'une superposition de plusieurs couches à haut indice, notamment d'une superposition de deux couches comme  $\text{SnO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ .

12. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, 30 **caractérisé en ce que** la seconde couche à bas indice (2) et/ou la quatrième couche à bas indice (4) sont à base d'oxyde de silicium, d'oxynitrure et/ou oxycarbure de silicium ou d'un oxyde mixte de silicium et d'aluminium.

13. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ledit substrat est en verre, clair ou teinté dans la masse.

14. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** sa réflexion lumineuse du côté où il est muni de l'empilement (A) de couches minces s'en trouve abaissée d'une valeur minimale de 3 ou 4% selon un angle d'incidence compris entre 50 et 70°.

15. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la colorimétrie de sa réflexion lumineuse du côté où il est muni de l'empilement (A) de couches minces est telle que les valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  correspondantes dans le système de colorimétrie ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) sont négatives, selon un angle d'incidence compris entre 50 et 70°.

16. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'empilement (A) antireflet utilise au moins pour sa troisième couche à haut indice du nitrate de silicium ou d'aluminium de façon à ce qu'il soit apte à subir un traitement thermique du type bombage, trempe, recuit.

17. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est composé du seul substrat (6), muni sur une de ses faces de l'empilement (A) de couche antireflet et sur son autre face soit d'aucun empilement antireflet, soit également d'un empilement (A) de couches antireflet, soit d'un autre type (B), de revêtement antireflet, soit d'un revêtement ayant une autre fonctionnalité du type anti-solaire, bas-émissif, anti-salissures, anti-buée, anti-pluie, chauffant.

18. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce qu'il** a une structure feuilletée qui associe deux substrats verriers (6, 6') à l'aide d'une feuille (7) en matériau thermoplastique, le substrat (6) étant muni, côté opposé à l'assemblage, de l'empilement (A) antireflet et le substrat (6') étant muni, côté opposé à l'assemblage, soit d'aucun revêtement antireflet, soit également d'un empilement (A) antireflet, soit d'un autre type (B) de revêtement antireflet, soit d'un revêtement ayant une autre fonctionnalité du type anti-solaire, bas-émissif, anti-salissures, anti-buée, anti-pluie, chauffant, ledit revêtement ayant une

autre fonctionnalité pouvant aussi se trouver sur l'une des faces des substrats tournées vers la feuille thermoplastique d'assemblage.

19. Vitrage selon la revendication 16 ou la revendication 17, **caractérisé en ce que** l'autre type (B) de revêtement antireflet est

5 choisi parmi les revêtements suivants :

→ une seule couche à bas indice, inférieur à 1,60 ou 1,50, notamment d'environ 1,35 - 1,48, notamment à base d'oxyde de silicium,

→ une seule couche dont l'indice de réfraction varie dans son épaisseur, notamment du type oxynitrule de silicium  $\text{SiO}_x\text{Ny}$ , avec x et y variant 10 dans son épaisseur,

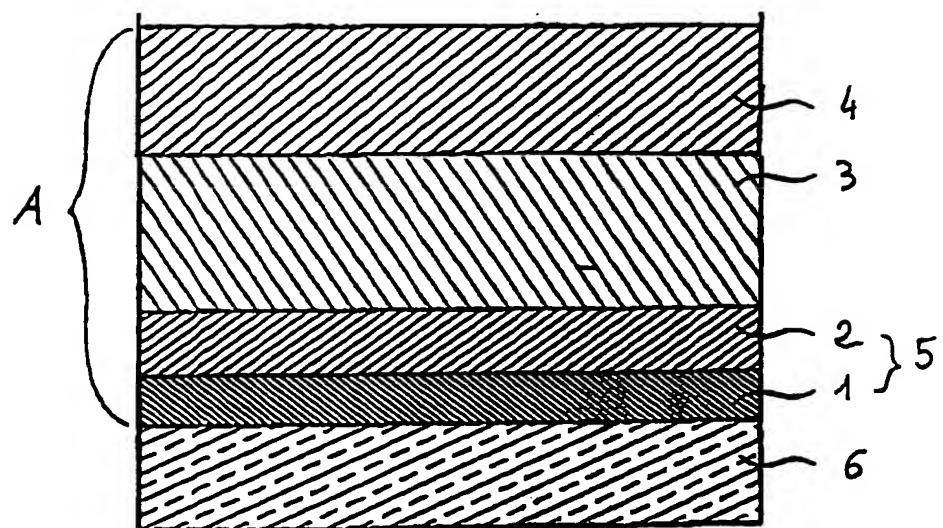
→ un empilement à deux couches, comprenant successivement une couche à haut indice d'au moins 1,8, notamment en oxyde d'étain, oxyde de zinc, oxyde de zirconium, oxyde de titane, nitrure de silicium ou d'aluminium, puis une couche à bas indice, inférieur à 1,65, 15 notamment en oxyde, oxynitrule ou oxycarbure de silicium,

→ un empilement à trois couches, comportant successivement une couche d'indice moyen entre 1,65 et 1,8 du type oxycarbure ou oxynitrule de silicium et/ou d'aluminium, une couche d'indice élevé supérieur à 1,9 du type  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , une couche à bas indice, inférieur à 20 1,65 du type oxyde mixte Si-Al, oxyde de silicium.

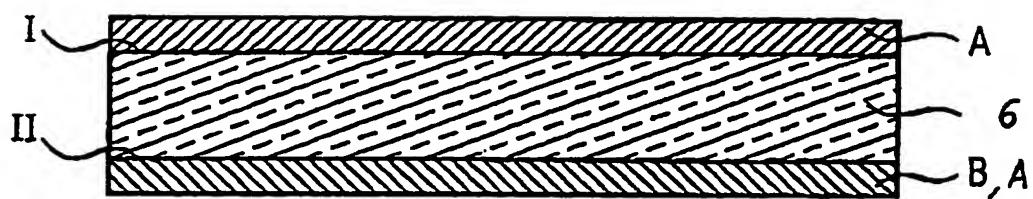
20. Procédé d'obtention du vitrage selon l'une des revendications 17 à 19, **caractérisé en ce qu'on** dépose le ou les empilements (A) antireflets par pulvérisation cathodique, et l'éventuel revêtement (B) antireflet par une technique sol-gel, une technique de pyrolyse du type CVD, CVD 25 plasma, par pulvérisation cathodique ou décharge couronne.

21. Application du vitrage selon l'une des revendications 17 à 19 en tant que vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment, en tant que présentoir, comptoir de magasin pouvant être bombé, en tant que vitrage pour véhicule tels que les vitres latérales, la lunette arrière, le 30 toit auto, le parebrise ou en tant que vitrage de protection d'objet du type tableau, en tant qu'écran anti-éblouissement d'ordinateur, en tant que mobilier verrier.

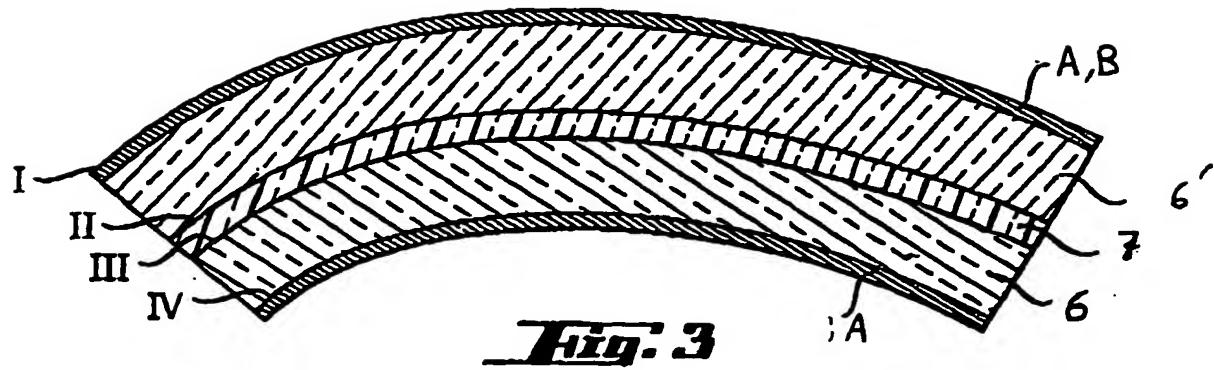
1/1



***Fig. 1***



***Fig. 2***



***Fig. 3***

## REVENDICATIONS

1. Substrat transparent (6), notamment verrier, comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antiréflet, à incidence oblique fait d'un empilement (A) de couches minces en matériau diélectrique
  - 5 d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, **caractérisé en ce que** l'empilement comporte successivement :
    - une première couche (1), à haut indice, d'indice à réfraction  $n_1$  compris entre 1,8 et 2,1 et d'une épaisseur géométrique  $e_1$  comprise entre 5 et 50 nm,
    - 10 → une seconde couche (2), à bas indice, d'indice de réfraction  $n_2$  compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique  $e_2$  comprise entre 5 et 50 nm,
    - une troisième couche (3), à haut indice, d'indice de réfraction  $n_3$  compris entre 1,8 et 2,1 et d'épaisseur géométrique  $e_3$  d'au moins 70 et
  - 15 inférieure à 120 nm,
    - une quatrième couche (4), à bas indice, d'indice de réfraction  $n_4$  compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique  $e_4$  d'au moins 80 nm,
- 20 et en ce que la colorimétrie de sa réflexion lumineuse du côté où il est muni de l'empilement (A) de couches minces est telle que les valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  correspondantes dans le système de colorimétrie ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) sont négatives, selon un angle d'incidence compris entre 50 et 70°.
2. Substrat (6) selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**  $n_1$  et/ou  $n_3$  sont compris entre 1,85 et 2,10.
- 25 3. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**  $n_2$  et/ou  $n_4$  sont compris entre 1,35 et 1,55.
4. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**  $e_1$  est compris entre 5 et 50 nm, notamment entre 10 et 30 nm, ou entre 15 et 25 nm.
- 30 5. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**  $e_2$  est compris entre 5 et 50 nm, notamment entre 10 et 35 nm, de préférence inférieur ou égal à 30 nm.

6. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**  $e_3$  est d'au moins 75 nm.
7. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**  $e_4$  est supérieur ou égal à 80 nm, et notamment inférieur ou égal à 120 nm.  
5
8. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la première couche (1) à haut indice et la seconde couche (2) à bas indice sont remplacées par une couche unique (5) d'indice intermédiaire  $e_5$  compris entre 1,65 et 1,80, et ayant de 10 préférence une épaisseur optique  $e_{opt5}$  comprise entre 50 et 140 nm, de préférence entre 85 et 120 nm.
9. Substrat (6) selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la couche (5) d'indice intermédiaire est à base d'un mélange entre d'une part de l'oxyde de silicium et d'autre part au moins un oxyde métallique 15 choisi parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane, ou est à base d'un oxynitrule ou oxycarbure de silicium et/ou d'oxynitrule d'aluminium.
10. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la première couche à haut indice (1) et/ou la 20 troisième couche à haut indice (3) sont à base d'oxyde(s) métallique(s) choisi(s) parmi l'oxyde de zinc, l'oxyde d'étain, l'oxyde de zirconium ou à base de nitrule(s) choisi(s) parmi le nitrule de silicium et/ou le nitrule d'aluminium.
11. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, 25 **caractérisé en ce que** la première couche à haut indice (1) et/ou la troisième couche (3) à haut indice sont constituées d'une superposition de plusieurs couches à haut indice, notamment d'une superposition de deux couches comme  $\text{SnO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ .
12. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, 30 **caractérisé en ce que** la seconde couche à bas indice (2) et/ou la quatrième couche à bas indice (4) sont à base d'oxyde de silicium, d'oxynitrule et/ou oxycarbure de silicium ou d'un oxyde mixte de silicium et d'aluminium.

13. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ledit substrat est en verre, clair ou teinté dans la masse.

14. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** sa réflexion lumineuse du côté où il est muni de l'empilement (A) de couches minces s'en trouve abaissée d'une valeur minimale de 3 ou 4% selon un angle d'incidence compris entre 50 et 70°.

15. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'empilement (A) antireflet utilise au moins pour sa troisième couche à haut indice du nitrate de silicium ou d'aluminium de façon à ce qu'il soit apte à subir un traitement thermique du type bombage, trempe, recuit.

16. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est composé du seul substrat (6), muni sur une de ses faces de l'empilement (A) de couche antireflet et sur son autre face soit d'aucun empilement antireflet, soit également d'un empilement (A) de couches antireflet, soit d'un autre type (B), de revêtement antireflet, soit d'un revêtement ayant une autre fonctionnalité du type anti-solaire, bas-émissif, anti-salissures, anti-buée, anti-pluie, chauffant.

17. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce qu'il** a une structure feuilletée qui associe deux substrats verriers (6, 6') à l'aide d'une feuille (7) en matériau thermoplastique, le substrat (6) étant muni, côté opposé à l'assemblage, de l'empilement (A) antireflet et le substrat (6') étant muni, côté opposé à l'assemblage, soit d'aucun revêtement antireflet, soit également d'un empilement (A) antireflet, soit d'un autre type (B) de revêtement antireflet, soit d'un revêtement ayant une autre fonctionnalité du type anti-solaire, bas-émissif, anti-salissures, anti-buée, anti-pluie, chauffant, ledit revêtement ayant une autre fonctionnalité pouvant aussi se trouver sur l'une des faces des substrats tournées vers la feuille thermoplastique d'assemblage.

18. Vitrage selon la revendication 15 ou la revendication 16, **caractérisé en ce que** l'autre type (B) de revêtement antireflet est choisi parmi les revêtements suivants :

Document(s) reçus  
le : 18/10/2000  
Non examinés par  
l'I.N.P.I.

27

- ↳ une seule couche à bas indice, inférieur à 1,60 ou 1,50, notamment d'environ 1,35 - 1,48, notamment à base d'oxyde de silicium,
- ↳ une seule couche dont l'indice de réfraction varie dans son épaisseur, notamment du type oxynitrule de silicium  $\text{SiO}_x\text{Ny}$ , avec x et y variant 5 dans son épaisseur,
- ↳ un empilement à deux couches, comprenant successivement une couche à haut indice d'au moins 1,8, notamment en oxyde d'étain, oxyde de zinc, oxyde de zirconium, oxyde de titane, nitrule de silicium ou d'aluminium, puis une couche à bas indice, inférieur à 1,65, 10 notamment en oxyde, oxynitrule ou oxycarbure de silicium,
- ↳ un empilement à trois couches, comportant successivement une couche d'indice moyen entre 1,65 et 1,8 du type oxycarbure ou oxynitrule de silicium et/ou d'aluminium, une couche d'indice élevé 15 supérieur à 1,9 du type  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , une couche à bas indice, inférieur à 1,65 du type oxyde mixte Si-Al, oxyde de silicium.

19. Procédé d'obtention du vitrage selon l'une des revendications 16 à 18, **caractérisé en ce qu'on** dépose le ou les empilements (A) antireflets par pulvérisation cathodique, et l'éventuel revêtement (B) antireflet par une technique sol-gel, une technique de pyrolyse du type CVD, CVD 20 plasma, par pulvérisation cathodique ou décharge couronne.

20. Application du vitrage selon l'une des revendications 16 à 18 en tant que vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment, en tant que présentoir, comptoir de magasin pouvant être bombé, en tant que vitrage pour véhicule tels que les vitres latérales, la lunette arrière, le 25 toit auto, le parebrise ou en tant que vitrage de protection d'objet du type tableau, en tant qu'écran anti-éblouissement d'ordinateur, en tant que mobilier verrier.